

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-62827

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月19日

C 08 J 3/12  
C 08 B 37/08

CEP

Z-8115-4F  
7133-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 超微小球状キトサンの製造方法

⑰ 特 願 昭60-203006

⑱ 出 願 昭60(1985)9月12日

⑲ 発 明 者 谷 邊 博 昭 静岡県駿東郡小山町小山129-1  
 ⑲ 発 明 者 川 村 佳 秀 静岡県駿東郡小山町藤曲54-1  
 ⑲ 発 明 者 木 下 盛 繁 静岡県駿東郡小山町小山129-3  
 ⑲ 出 願 人 富士紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 大野 克 躬 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

超微小球状キトサンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

キトサンを酸性水溶液中に溶解して得た溶解液を塩基性溶液中で凝固再成し、生成した凝固物を洗浄後粉砕分散せしめ、該分散液を高温雰囲気中に加圧空気と共に吐出乾燥することを特徴とする超微小球状キトサンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、クロマトグラフィー用充填材、固定化生理活性物質用担体、化粧品素材、及び医薬用助剤等に極めて好適な超微小粒状キトサンの製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

キトサンは海老、蟹等の甲殻類の外皮の構成物質であるキチンから得られ、クロマトグラフィー用充填材、各種物質用担体として用いられる。超微小粒状キトサンを得る方法として、キトサンフ

レークを機械的に粉砕する方法が知られているが、この場合には、キトサンフレークは球状体となるものは少なく、多くは不規則な形状の微粒となり、この中から球状のものを選別することは不可能に近い。又、得られた超微小キトサン粒子は凝集してしまい、分散性のよいものを得ることは出来ない欠点がある。

又、特公昭59-30722号公報に開示された方法は、キトサンの酸性水溶液に乳化剤を含む疎水性溶剤を入れ、攪拌してエマルジョン化し、このものをアルカリ水溶液中で攪拌しながら凝固析出する方法であって、この方法で得られるものは粒径が2～300 $\mu$ mとかなり広い範囲に分布したものしか得られない欠点があり、製品の洗浄工程が煩雑であって工業的でない。

本発明者等は、先に特願昭59-16119号の発明をなし、キトサンの酸性水溶液を塩基性溶液中に落下させ凝固再生することによって粒状化し、中性になる迄十分に洗浄し、乾燥して粒状キトサンを得る方法を提案した。該方法によっても超微小球

状キトサンを得ることは出来るが、この方法では、粒径が  $100\mu m$  以下のものの場合、中和洗浄等の操作が煩雑となる欠点があり、又、或る粒径以下の超微小球状キトサンは個々に分離しにくく、付着する傾向があり、個々の球状形態が失われる欠点があった。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記した従来法における諸欠点を解決し、平均球径が  $20\mu m$  以下であって、しかも粒度分布の小さな微小球状キトサンを得ることを目的とする。本発明方法は、更に製造工程における作業性を改善し、得られた超微小球状キトサンの分散性が高い超微小球状キトサンを製造する方法を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明方法は、キトサンを酸性水溶液中に溶解し、該酸性溶液を塩基性溶液に加えて凝固再生し、生成した凝固物を中性になる迄十分に洗浄後洗浄に用いた液を分散媒としてキトサンを粉碎分散せしめて懸濁液とし、該懸濁液を高温雰囲気中

性溶液中で凝固析出させて得る凝固物の大きさは、特に制限されるべきものではないが、粒状のものである場合は、中和洗浄等の作業性から粒径が  $1\sim 2\mu m$  のものが好ましい。

上記のようにして得られたキトサン凝固物は水中で中性になる迄充分洗浄し、洗浄後、水中で粉碎分散せしめて乳状の懸濁液を得る。粉碎にはホモジナイザーを使用することができる。粉碎後の懸濁液は、ノズル周辺から吐出される加圧空気と共に高温雰囲気中に吐出乾燥される。高温雰囲気中の温度は、超微小球状キトサンが乾燥されるに十分な温度で  $100\sim 180^\circ C$  の範囲で自由に選択出来る。吐出は、懸濁液の分散性を保持しながら行うことが必要で、例えば、ホモジナイザーで分散を行いながら吐出することも可能である。吐出されたキトサン懸濁液は、分散媒である水の表面張力等によって高温雰囲気中で乾燥される際に、微小な球状体に成形される。得られる球状体の球径は、高温雰囲気中に吐出する際の吐出量と加えた空気圧力とを適宜調節することによって任意に選択する

に加圧空気と共に吐出し、乾燥させることにより超微小球状キトサンを得るものである。

キトサンは、天然に存在する餌、海老等の甲殻類から得たキチンを脱アセチル化して得ることが出来る。キトサンは通常のフレーク状キトサンも使用することが出来るが、平均分子量が  $10000\sim 230000$  の低分子量キトサンを用いると、添加剤等を加えずに高濃度の酸性水溶液が得られるので、低分子化して使用することが好ましい。キトサンは、酢酸、ジクロロ酢酸、塩酸の単独、若しくは混合物の水溶液に溶解して該溶解液を落下等の手段により塩基性水溶液中に加えて凝固再生させる。キトサン酸性水溶液を凝固再生させる塩基性水溶液の組成は、凝固したキトサンを粉碎する際に懸濁し、乳状液となり易い状態、即ち、飽和状態のキトサン凝固物が得られるようなものが好ましく、アンモニア、エチレンジアミン、苛性ソーダ等の水溶液、又は、これら塩基性物質にメタノール、エタノール等の極性を有するアルコールを添加したものであっても良い。キトサン酸性溶液を塩基

ことが出来る。

#### 〔実施例〕

次に、本発明の方法を実施例を挙げて説明する。尚、実施例中に記載の部は全て重量部とする。

##### ○実施例 1

脱アセチル化度  $77\%$ 、平均分子量  $142000$  のキトサン  $25g$  を酢酸  $12.5g$  を含む水  $975g$  を加えて溶解し、キトサン酸性溶液を得た。この溶液の  $20^\circ C$  における粘度は、回転粘度計で測定したところ  $2100cP$  であつた。このキトサン酸性溶液を  $5\%$  のアンモニア水溶液中に落下させて粗状にキトサンを凝集再生させた。この凝固物を中性になるまで充分水で洗浄した後、水中でホモジナイザー（日本精糖株式会社製、AH-3型）を用いて  $15000rpm$  の回転数で7分間粉碎して分散させ、乳状の懸濁液とした。これを  $120メッシュ$  のフルイで粗大片を濾別し、濾液を  $4.0mg/cm$  の加圧空気と共に毎分  $17.6ml$  の流量で  $170\sim 175^\circ C$  の高温雰囲気中に吐出して乾燥し、乾燥物をサイクロンコレクターに捕集した。捕集した粒状物の粒径を走査型電子顕微

鏡で測定したところ、平均球径 $5\mu m$ 、球径分布 $1\sim 10\mu m$ の超微小球状キトサン $19g$ を得た。

#### ◇実施例2

脱アセチル化度95%、平均分子量46000のキトサン $60g$ を $30g$ の蟻酸を含む水 $940g$ に溶解してキトサン酸性溶液を得た。この溶液の $20^{\circ}C$ における粘度は、回転粘度計で測定したところ $2800cp$ であった。このキトサン酸性溶液を10%苛性ソーダと30%メチルアルコール及び水60%から成る塩基性水溶液中に孔径 $0.25m/m$ のノズルより落下させてキトサンを凝固再生し、中性になるまで充分水で洗浄して粒径 $0.7\sim 2.0m/m$ の粒状物を得た。該粒状物 $600ml$ をとり、実施例1と同様にホモジナイザーを用いて $15000rpm$ の回転数で7分間攪拌して乳状の懸濁液とし、更に水を加えて1 $\%$ とした。これを100メッシュのフルイで濾過後、濾液をホモジナイザーで攪拌しながら分散状態を保ちつつ、 $3.0kg/cm^2$ の加圧空気と共に毎分 $17.6ml$ の液量で $175^{\circ}C$ の高温雰囲気中に吐出して乾燥し、乾燥物をサイクロンコレクターで捕集した。

この捕集した球状物の球径を走査型電子顕微鏡で測定したところ、平均球径 $10\mu m$ 、球径分布 $5\sim 15\mu m$ の超微小球状キトサン $25.5g$ を得た。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法は、キトサン酸性水溶液を塩基性溶液中で分散に望ましい脆い状態のキトサンとして凝固再生し、このものを充分に洗浄後粉砕分散せしめ、該分散液を高温雰囲気中に加圧空気と共に吐出乾燥するものであって、キトサンは微細片に破砕され、乳状の懸濁液として高温雰囲気中に噴出され、乾燥される際に、ほぼ球状の平均球径が $20\mu m$ 以下の超微小球を形成する。このようにして得られた超微小球状キトサンは、実施例に記載のように球状で粒度が揃った粒径分布の小さいものであり、しかも各超微小球体が凝集、接着することがないので、クロマトグラフィー用充填材、固定化生理活性物質用担体、化粧品素材、医薬用助剤等の各種用途に極めて好適なものである。

更に、本発明方法においては、従来法におけるように製造工程において各種の添加剤を加える必

要がなく、特にキトサンを微小球状体とした後に、これを洗浄する必要がないので製造時間を短縮することが出来、工業的に極めて有利である。

特許出願人 富士紡績株式会社  
代理人 弁理士 大野 克 躬  
代理人 弁理士 大野 令 子  
代理人 弁理士 大野 柳 之 輔

#### 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和60年11月14日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

#### 1. 事件の表示

昭和60年特許願第203006号

#### 2. 発明の名称

超微小球状キトサンの製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号  
氏 名 (535) 富士紡績株式会社

#### 4. 代 理 人

住 所 東京都中野区中野5丁目52番15号  
ブロードウエーセンター1027  
電話389-1515(代)  
氏 名 (6812) 大 野 克 躬  
住 所 同 所  
氏 名 (7311) 大 野 令 子  
住 所 同 所  
氏 名 (5662) 大 野 柳 之 輔

#### 5. 補正の対象

明細書：発明の詳細な説明の項

#### 6. 補正の内容

明細書第1頁14行目「超微小粒状キトサン」を「超微小球状キトサン」に訂正する。

Help

Logout

Main Menu

Search Form

Result Set

Show S Numbers

Edit S Numbers

First Hit

Previous Document

Next Document

Full

Title

Citation

Review

Classification

Date

Reference

## Document Number 3

Entry 3 of 3

File: DWPI

Mar 19, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-119188

DERWENT-WEEK: 198717

COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hyper-fine spherical chitosan prepn. - by dissolving in acid soln. coagulating in basic soln., dispersing pulverised prod. in water and spray-drying

PATENT-ASSIGNEE: FUJI SPINNING CO LTD[FUJN]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0203006 (September 12, 1985)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 62062827 A	March 19, 1987	N/A	003	N/A
JP 92055610 B	September 3, 1992	N/A	003	C08J 003/12

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP62062827A	N/A	1985JP-0203006	September 12, 1985
JP92055610B	N/A	1985JP-0203006	September 12, 1985
JP92055610B	Based on	JP62062827	N/A

INT-CL (IPC): C07K 17/10; C08B 37/08; C08J 3/12; C08L 5/00; C12N 11/02; G01N 30/48

ABSTRACTED-PUB-NO: JP62062827A

BASIC-ABSTRACT: Process comprises dissolving chitosan in an acid aq. soln., adding the acid soln. to a basic soln. to coagulate and regenerate the chitosan, washing the coagulated prod. with water, pulverising and dispersing it in water, and ejecting the resulting dispersion with pressurised air into a high temp. atmos. to be dried.

USE/ADVANTAGE - The hyperfine spherical chitosan is used as packing material for chromatography, carrier for immobilised physically active substances, material for cosmetics, and aid for medicines. It has narrow distribution of particle dia. The hyperfine spheres does not agglomerate or adhere to one another.

In an example chitosan (25g) of average mol. wt. 142000 is dissolved in water (975g) contg. acetic acid (12.5g) to obtain an acid soln of chitosan. It is poured into an aq. soln. of 5% of NH<sub>3</sub> to coagulate and regenerate the chitosan. After the coagulated prod. is sufficiently washed with water, it is pulverised to disperse in water with a homogeniser. The obtd. dispersion is filtered and the filtrate ejected with pressurised air of 4.0 kg/cm<sup>2</sup> into an atmos. of 170-175 deg.C to be dried. The obtd. particles (19g) has average dia. of 5 micron and dia. distribution of 1-10 microns.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

## TITLE-TERMS:

HYPER FINE SPHERE CHITOSAN PREPARATION DISSOLVE ACID SOLUTION COAGULATE BASIC SOLUTION  
DISPERSE PULVERISE PRODUCT WATER SPRAY DRY

DERWENT-CLASS: A11 A89 J04

CPI-CODES: A03-A; A10-G01B; A11-A04; A12-S09; J01-D01A; J01-E03A; J04-B01C;

UNLINKED-DERWENT-REGISTERED NUMBERS: 17400

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0229 1989 2008 2310 2318 2329 2378 2380 2382 2386 2394 2509 2542 2585  
2650 2651 2656 3266 2706 3272 2733 2761 2764 2766

Multipunch Codes: 014 03- 231 244 259 273 316 318 323 342 368 393 398 402 403 405 408 409  
417 427 479 480 525 53& 56& 57- 575 583 589 592 593 597 623 624 642 643 645 721 722 726  
728

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-049543

Main Menu	Search Form	Result Set	Show S Numbers	Edit S Numbers		
First Hit	Previous Document		Next Document			
Full	Title	Citation	Review	Classification	Date	Reference
Help			Logout			

---